

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2004-192846

(43)Date of publication of application : 08.07.2004

(51)Int.Cl.

H01M 4/58

C01G 53/00

H01M 4/02

H01M 10/40

(21)Application number : 2002-356583

(71)Applicant : MITSUI MINING & SMELTING CO LTD

(22)Date of filing : 09.12.2002

(72)Inventor : TAKEUCHI TOMOYA
TODOROV JANKO MARINOV
ISHIDA SHINTARO
NUMATA KOICHI
HIRAYAMA SHIGEO

(54) NEGATIVE ELECTRODE ACTIVE MATERIAL FOR LITHIUM SECONDARY BATTERY AND ITS MANUFACTURING METHOD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a negative electrode active material consisting of secondary particles of which, cohesive force of primary particles are weak, and naturally dispersing into the primary particles by an appropriate crushing or in an electrode manufacturing process.

SOLUTION: The first characteristic of a negative electrode active material for a lithium secondary battery is that it is composed of a lithium complex oxide of a laminated or spinel structure, the second is that each of its particles is made of a secondary particle of an average cohesion diameter of 10 to 100 μm made by cohesion of primary particles of an average particle size of 0.5 to 3 μm , the third is that the secondary particles are apt to be crushed to an extent they are naturally crushed into primary particles in the electrode manufacturing process, and the fourth is that the secondary particles disperse in monodispersity after crushing.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 25.12.2002

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 3709446

[Date of registration] 19.08.2005

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-192846

(P2004-192846A)

(43) 公開日 平成16年7月8日(2004.7.8)

(51) Int. Cl.⁷

H01M 4/58

C01G 53/00

H01M 4/02

H01M 10/40

F I

H01M 4/58

C01G 53/00

H01M 4/02

H01M 10/40

テーマコード (参考)

4G048

5H029

5H050

A

C

Z

審査請求 有 請求項の数 5 O L (全 13 頁)

(21) 出願番号 特願2002-356583 (P2002-356583)

(22) 出願日 平成14年12月9日(2002.12.9)

(71) 出願人 000006183

三井金属鉱業株式会社

東京都品川区大崎1丁目11番1号

(74) 代理人 100072084

弁理士 竹内 三郎

(74) 代理人 100110962

弁理士 市澤 道夫

(72) 発明者 武内 朋哉

広島県竹原市汐町1丁目5番1号 三井金

属鉱業株式会社電池材料事業部内

(72) 発明者 トドロフ ヤンコ マリノフ

広島県竹原市汐町1丁目5番1号 三井金

属鉱業株式会社電池材料事業部内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 リチウム二次電池用正極活物質及びその製造方法

(57) 【要約】

【課題】一次粒子の凝集力が弱い二次粒子からなり、適度な解砕によって或いは電極作製過程で自然に一次粒子に分散する正極活物質を提供する。

【解決手段】本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、層状構造或いはスピネル構造のリチウム複合酸化物からなることを第1の特徴とし、各粒子が、平均粒径約0.5～3 μmの一次粒子が凝集してなる平均凝集径約10～100 μmの二次粒子からなることを第2の特徴とし、その二次粒子は、電極作製工程で自然に一次粒子に解砕する程度に解砕され易いことを第3の特徴とし、二次粒子解砕後は、一次粒子に単分散することを第4の特徴とする。

【選択図】 なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

層状構造或いはスピネル構造のリチウム複合酸化物からなることを第 1 の特徴とし、各粒子が、平均粒径約 0.5 ～ 3 μm の一次粒子が凝集してなる平均凝集径約 10 ～ 100 μm の二次粒子からなることを第 2 の特徴とし、その二次粒子は、電極作製工程で自然に一次粒子に解砕する程度に解砕され易いことを第 3 の特徴とし、二次粒子解砕後は、一次粒子に単分散することを第 4 の特徴とするリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 2】

二次粒子の解砕され易さが、10.5 mm φ のダイスに粉 1 g を入れて一軸方向へ圧力をかける試験において、2 t の圧力をかけたときの粉の粒度分布の d50 の値が、圧力をかける前の約 70 % 以下になる程度であることを特徴とする請求項 1 記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 3】

二次粒子が一次粒子に解砕した後の比表面積が約 2.0 m² / g 以下であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載のリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 4】

請求項 1 ～ 3 のいずれかのリチウム二次電池用正極活物質を、粒度分布の d50 の値が解砕前の約 70 % 以下になるまで解砕してなるリチウム二次電池用正極活物質。

【請求項 5】

Li 原料粉体と、遷移金属原料粉体と、必要に応じて置換元素原料粉体とを混合し、水を加えてスラリー化し、湿式粉砕機を用いて平均粒径が約 3 μm 以下になるまで粉砕し、乾燥させた後、品温約 850 ～ 1000 °C で約 0.5 ～ 30 時間保持するように焼成する工程を備えたリチウム二次電池用正極活物質の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、リチウム二次電池用の正極活物質及びその製造方法に関する。

【0002】

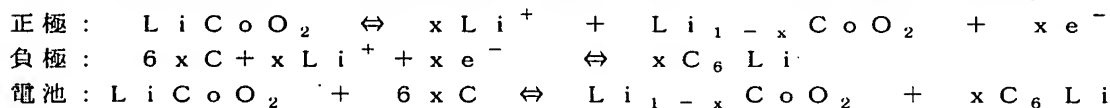
【従来の技術】

リチウム二次電池（リチウムイオン二次電池）は、単位電気量当たりの重量が小さく、それでいてエネルギー密度が高いため、ビデオカメラ、ノートパソコン、携帯電話などの携帯型電子機器の電源や、自動車用電源などとして急速に普及している。

【0003】

この種のリチウム二次電池は、一般的に負極にはリチウムの挿入脱離が可能なカーボンやグラファイトが用いられ、正極には各種リチウム複合酸化物を用いられる。

充電時には正極の結晶の中にあつたリチウム原子がリチウムイオンとして電解液中に放出され、同時に電解液中のリチウムイオンが負極の結晶の中に侵入し、放電時には負極中のリチウム原子が正極中に戻るように動作する。例えば、正極活物質としてコバルト酸リチウム、負極活物質として黒鉛を用いた場合、次のように充放電反応する。



【0004】

リチウム二次電池の高いエネルギー密度は主に正極材料の電位に起因し、この正極活物質には、層状構造をもつ LiCoO₂、LiNiO₂ 及び LiMnO₂、スピネル構造をもつ LiMn₂O₄ などが代表的に用いられている。

また、リチウム複合酸化物 (LiM_xO_y) の M の一部を異種金属で置換することで特性が向上することが知られるようになり、例えばリチウムマンガン酸化物 (LiMn₂O₄

10

20

30

40

50

）のMnの一部をNi、Cr、Fe、Coなどの異種金属で置換することで（ $\text{LiMn}_{2-x}\text{M}_x\text{O}_4$ （ $\text{M}=\text{Ni}$ 、 Cr 、 Fe 、 Co など））、結晶構造が安定化し、サイクル特性も向上することなどが開示されている（特開平4-141954、特開平4-160758、特開平4-160769、特開平4-169076、特開平4-237970、特開平4-282560、特開平4-289662、特開平5-28991、特開平7-14572、特開平9-213333、特開平9-270259等参照）。また、リチウムマンガン酸化物（ LiMn_2O_4 ）のMnの一部を異種金属で置換する（ LiCoMnO_4 、 $\text{Li}_2\text{FeMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CuMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{CrMn}_3\text{O}_8$ 、 $\text{Li}_2\text{NiMn}_3\text{O}_8$ ）ことで5V級の電位で動作することも報告されている（芳尾真幸／小沢昭弥編「リチウムイオン二次電池」2000年1月27日 日刊工業新聞社 p53の表3.9参照）。

10

【0005】

このような正極活物質の合成方法は、リチウム塩粉末（ LiOH 、 Li_2CO_3 等）と遷移金属酸化物（ MnO_2 、 CoO 、 NiO 等）粉末とを混合し、これを焼成して合成するのが通常であり、得られた正極活物質は、電気伝導性の良い炭素粉等の導電助材やPVdF等の結着剤などと混練してペースト状とし、これを集電体箔に塗布し、その後プレスするなどして正電極に用いるのが一般的である。

【0006】

ところが、上記の如き方法で合成された正極活物質粒子は、活物質の結晶形を反映して成長した一次粒子と、この一次粒子が凝集してなる二次粒子とが混在するため、粒径が数ミクロンから数百ミクロンと幅広くなり、粒子形状も様々で一定しない。そのため、そのまま電極上に塗布すると、凝集粒子の内部まで導電助剤が行き届かなくなり、電氣的に接触不良を起して容量劣化の原因となる。また、数百ミクロンという大きな二次粒子が存在すると充放電時の結晶の膨張収縮が大きくなって粒子界面に亀裂が生じたり、導電体との間に隙間が生じてその有効面積が減少したりもする。

20

【0007】

そこで従来、正極活物質の二次粒子径を比較的小さくし、かつ粒度分布を狭くするように制御することにより、電気伝導性を確保しつつ容量劣化を防ぐ試みがなされてきた。

【0008】

例えば、特許文献1は、可燃性液体中に活物質原料を乳濁させた溶液を噴霧焼成後、熱処理することにより、得られる粉末状活物質の粒子径を0.1 μm 程度の微粒子の二次集合体とし、高電流密度での充放電特性を改良することを開示している。

30

また、特許文献2は、平均粒径0.01～5.0 μm の一次粒子が凝集してなる平均粒径0.1～15 μm の一次粒子凝集体（二次粒子）を、特許文献3は、リチウムとニッケルの複合酸化物の粒径を0.1～3 μm とし、その二次粒子の粒径を5～50 μm とすることを、特許文献4は、正極活物質の比表面積と一次、二次粒子の平均粒径及び空隙率を所定範囲に制御することによって容量低下を抑制することを提案している。

また、特許文献5は、炭酸リチウムと二酸化マンガンをもとのモル比で混合焼成し、粉碎して原料粉を作製し、これに純水およびポリビニルアルコールを加えスラリー化にしてディスクプレーで凝集させて球状の2次粒子を形成し、焼成後、一定形状の2次粒子を得てこれを正極活物質とすることにより、リチウム酸化物の粒子形状をほぼ球状で一定の粒径をもつ粒子を得る方法を提案している。

40

【0009】

しかし、正極活物質を微粒子化しただけでは、導電材や結着剤の必要量が増加し、正極板への活物質の充填率が制約されることになるため、従来、ある粒度範囲内で大きめの二次粒子と小さめの一次粒子とを混在させ、正極板への活物質の充填率を高めるといった提案がなされている。

【0010】

例えば特許文献6は、SEM観察における定方向径が0.1～2 μm の微小結晶粒子と、SEM観察における定方向径が2～20 μm の球状二次粒子との混合物を正極活物質に用

50

いることにより、電池極板への活物質の充填性を改良する技術を開示している。

また、特許文献7は、スピネル型構造のリチウムマンガン複合酸化物からなる非水系リチウム二次電池用正極活物質の製造において、マンガン酸化物と炭酸リチウム等のリチウム塩の混合物を造粒して顆粒状となし、マンガン酸化物と炭酸リチウム等のリチウム塩の混合物を大気雰囲気中で1000℃以上1100℃以下の温度で第1の焼成を行うことによって略八面体様の一次粒子を成長させた後、一旦解砕を行い、その後再度600℃±100℃の温度で第2の焼成を行うことによって、略八面体様の一次粒子が凝集し、かつその凝集が解しやすい二次粒子を作成し、電極密度と共に粒度分布の範囲と粒径の比を規制する方法を開示している。

【0011】

【特許文献1】

特開平9-320603号

【特許文献2】

特開平6-325791

【特許文献3】

特開平7-183047

【特許文献4】

特開平10-321227

【特許文献5】

特開2000-223118

【特許文献6】

特開平9-129230号

【特許文献7】

特開2001-155728

【0012】

【発明が解決しようとする課題】

ところで、リチウムイオン二次電池の正極活物質は、正極電極を製造する際、高密度充填するために合剤（スラリー）を塗布した後にロールプレス等を行って電極のかさ密度を大きくするのが一般であるが、崩れ難い二次粒子では、二次粒子内部の粒子まで導電材が行き届かないために正極材の利用率が低下することが懸念される。また、ロールプレスの際或いは充放電を繰り返すうちに、二次粒子が潰れて隙間を生じ、これに伴って導電材との接触が悪くなり、電池容量が低下してサイクル特性が悪化するという問題も考えられる。

【0013】

また、正極活物質はその比表面積によっても放電特性等が大きく変化することが知られている。比表面積の大きい粒子からなる正極活物質は、反応面積が大きく、かつ活物質内のイオンの移動距離が短いため、電極反応が高密度でかつ高効率で行われる反面、比表面積が大きいほど電解液との接触も多くなり、保存中に著しい容量低下を引き起こす可能性が指摘されており（特開平10-162830の【0014】の記載等参照）、特に高い信頼性と再現性とが求められる実用電池においてはこの点は重要な課題となっている。

【0014】

そこで本発明は、一次粒子の凝集力が弱い二次粒子からなり、適度な解砕によって或いは電極作製過程で自然に一次粒子に分散し、しかも、分散後の粒径が小さい割には非表面積が小さく、それでいて混合性が良いという特性を備えた正極活物質及びその製造方法を提供せんとするものである。

【0015】

【課題を解決するための手段】

本発明は、層状構造或いはスピネル構造のリチウム複合酸化物からなることを第1の特徴とし、各粒子が、平均粒径約0.5～3μmの一次粒子が凝集してなる平均凝集径約10～100μmの二次粒子からなることを第2の特徴とし、その二次粒子は、ロールプレスなどの電極作製工程で自然に一次粒子に解砕する程度に解砕され易いことを第3の特徴と

10

20

30

40

50

し、二次粒子解砕後は、一次粒子に単分散（その粒子がほとんどを占める分散状態）することを第4の特徴とするリチウム二次電池用正極活物質を提案する。

【0016】

上記リチウム二次電池用正極活物質において、二次粒子の解砕され易さは、10.5 mm ϕ のダイスに粉1 gを入れて一軸方向へ圧力をかける試験において、2 tの圧力をかけたときの粉の粒度分布のd50の値が、圧力をかける前の約70%以下になる程度であるのが好ましく、更に好ましくは1 tの圧力をかけたときの粉のd50値が、圧力をかける前の約50%以下になる程度である。

また、二次粒子が一次粒子に解砕した後の比表面積の比表面積が約2.0 m²/g以下、特に約1.5 m²/g以下であるのが好ましい。

10

【0017】

このようなリチウム二次電池用正極活物質によれば、一次粒子間の凝集力が弱いために、適度な解砕或いは電極作製工程で簡単に一次粒子に解砕され、しかも二次粒子が解砕する過程において一次粒子自体が崩れることがないため、一次粒子がその大きさ・形状を保ったまま単分散（その粒子がほとんどを占める分散）した状態となる。更には、一次粒子が分散した粉体は平均粒径が小さい割には比表面積が小さくなるという特徴を示す。

【0018】

上記リチウム二次電池用正極活物質は、粒度分布のd50の値が解砕前の約70%以下になるまで解砕してなるリチウム二次電池用正極活物質としても提供することができる。

【0019】

本発明のリチウム二次電池用正極活物質を電池材料に用いれば、電極作製過程等で二次粒子が解れて一次粒子のレベルで単分散するため、電極の密度を高くすることができ、電池に充填する正極活物質量を多くすることができる。そればかりか、導電材との混合性が良くなり、導電材が全ての一次粒子に行き届き易くなり、接触面積が増加して放電容量、レート特性に優れた電池材料とすることができる。しかも、充放電に伴う体積変化による割れが生じにくく、サイクル特性も向上する。

20

【0020】

本発明のリチウム二次電池用正極活物質は、Li原料粉体と、遷移金属原料粉体と、必要に応じて置換元素原料粉体とを混合し、水を加えてスラリー化し、湿式粉碎機を用いて平均粒径が約3 μ m以下、例えば約0.5~3 μ mになるまで粉碎し、乾燥させた後、品温約850~1000℃で約0.5~30時間保持するように焼成することにより製造することができる。

30

【0021】

なお、本発明において「その二次粒子は、電極作製工程で自然に一次粒子に解砕する程度に解砕され易い」とは、二次粒子の解砕され易さの程度を示すものであり、必ずしも電極作製工程で解砕される必要はない。例えば、電極作製工程前に解砕工程を挿入して一次粒子に解砕されるものであってもよい。また、後述する「適度な解砕で自然に一次粒子に解砕される程度」を包含する意であり、これを排除する意ではない。

また、「一次粒子に単分散する」とは、一次粒子がほとんどを占める分散状態となるという意であり、一次粒子の粒子径範囲で約80重量%以上、中でも約90重量%以上を占める状態が好ましい。

40

さらに、本発明において「約」とは、その数値の前後であっても同様の効果を示せば特に許容する意である。但し、約を付さない値を厳格に解するという意はない。

【0022】

【発明の実施形態】

以下、本発明の実施形態の一例について説明するが、本発明の範囲がこの実施形態に制限されるものではない。特に、ここでは層状構造のリチウム複合酸化物について説明するが、スピネル構造のものについても同様に考えられる。

【0023】

（正極活物質：層状構造リチウム複合酸化物）

50

本発明の一例としてのリチウム二次電池用正極活物質は、層状構造のリチウム複合酸化物からなり、各粒子は一次粒子が凝集してなる二次粒子からなり、その二次粒子は、平均粒子径約 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ の一次粒子が凝集してなる平均粒子径約 $10 \sim 100 \mu\text{m}$ の粒子であり、各二次粒子は一次粒子に解砕され易く、解砕後は一次粒子がその形状及び大きさを確保しつつ単分散するという特徴を備えている。

【0024】

二次粒子の大きさは、平均凝集径約 $10 \sim 70 \mu\text{m}$ であるのが好ましい。

ここでの凝集径は、MIE散乱理論を用いたレーザー回折式粒度分布測定法で測定することができる。

【0025】

二次粒子の解砕され易さ（言い換えれば一次粒子間の凝集力）は、適度な解砕或いは電極作製工程で自然に一次粒子に解砕される程度であるのが好ましい。

ここで、「適度な解砕で自然に一次粒子に解砕される程度」とは、振動ミルやローラーミルで解砕処理する過程で、自然に一次粒子に解砕する程度を言う。

また、「電極作製工程で自然に一次粒子に解砕される程度」とは、電極作製工程に通常用いられるロールプレス（クリアランス $50 \sim 200 \mu\text{m}$ ）を用いてプレスする過程で、自然に一次粒子に解砕する程度を言う。

具体的には、二次粒子の解砕され易さは、 $10.5 \text{ mm } \phi$ のダイスに粉 1 g を入れて一軸方向へ圧力をかける試験において、 2 t の圧力をかけたときの粉の粒度分布の d_{50} の値が、圧力をかける前の 70% 以下、好ましくは 50% 以下、特に 30% 以下になる程度であるのが好ましい。また、同試験において、 1 t の圧力をかけたときの粉の粒度分布の d_{50} の値が、圧力をかける前の 70% 以下、好ましくは 50% になる程度であれば更に好ましい。

【0026】

二次粒子の比表面積は、約 $0.2 \sim 2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲にあることが好ましく、約 $0.5 \sim 1.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ の範囲にあることが特に好ましい。比表面積が約 $0.2 \text{ m}^2 / \text{g}$ よりも小さいときは、リチウムイオン二次電池の正極活物質として用いた場合に、急速に多量の電気量を取り出すことができないおそれがある。他方、比表面積が約 $2.0 \text{ m}^2 / \text{g}$ を越えるときは、リチウムイオン二次電池中の電解液への遷移金属の溶出量が大きくなり充放電容量の低下（サイクル性）が生じる可能性がある。

なお、本発明において、二次粒子の比表面積は、自動表面積測定装置（例えばユアサイオニクス社製 *monosorb MS-15*）を用いて、BET一点法にて求めることができる。

【0027】

二次粒子が解砕されて生じる粒子としての一次粒子、言い換えれば二次粒子の構成単位としての一次粒子は、SEM（走査型電子顕微鏡写真）観察による平均粒子径が約 $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ 、特に約 $1 \sim 2 \mu\text{m}$ であるのが好ましく、その形状はほぼ球状或いは楕円球状であるのが好ましい。

粒子径が約 $0.5 \mu\text{m}$ よりも小さいときは、比表面積が増大し、粉体としての流動性が悪化したり、有機溶剤と混合して塗料化する際にスラリー粘度が上昇したり、タップ密度の低下につながり、容積当りの充填量が減少し、充放電容量が低くなる可能性がある。反対に、粒子径が約 $3 \mu\text{m}$ を越えると、比表面積が小さくなり、電子伝導性が低下して負荷特性が劣化する可能性がある。

なお、上記の「ほぼ球形」とは「真球状」である必要はなく、概ね「球状」であればよいという意であり、「楕円球状」とは「真楕円球状」である必要はなく、概ね「楕円球状」であればよいという意である。

また、一次粒子の平均粒子径は、SEM（走査型電子顕微鏡写真）から任意の 200 個（ 200 個程度以上であれば任意）の一次粒子を選び出し、その長径の加重平均を平均粒径として求めることができる。

【0028】

10

20

30

40

50

二次粒子解砕後は、一次粒子に単分散（その粒子がほとんどを占める分散状態）した状態となるのが好ましい。所定範囲の大きさを備えた一次粒子が単分散した状態であれば、負極に対する安定性、内部抵抗、感度、充放電中の応答速度、電気容量等の特性に対して高い信頼性と再現性を得ることができる。

ここで、一次粒子が単分散した状態とは、一次粒子がほとんどを占める分散状態の意であり、二次粒子解砕後の粒度分布において、一次粒子の粒子径範囲（ $0.5 \sim 3 \mu\text{m}$ ）が約80重量%以上、好ましくは約90重量%以上を占め、サブミクロンオーダー（粒子径 $0.5 \mu\text{m}$ 以下）の超微粒子の含有割合が約10重量%、好ましくは約5%以下であるのが好ましい。

【0029】

また、二次粒子が解砕した後の粉体の比表面積は約 $2.0 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下、特に約 $1.5 \text{ m}^2/\text{g}$ 以下であるのが好ましい。この程度の比表面積の上昇率であれば、二次粒子が解砕した後、平均粒径が小さい割には比表面積が小さいと評価することができる。

なお、二次粒子が解砕した後の粉体の比表面積は、自動表面積測定装置（例えばユアサイオニクス社製 *monosorb MS-15*）を用いて、BET一点法により求めることができる。

【0030】

一次粒子の強度（破壊され難さ）は、 $10.5 \text{ mm}\phi$ のダイスに粉1gを入れて一軸方向へ圧力をかける試験において、1tの圧力をかけた時の $0.5 \mu\text{m}$ 以下の含有割合が約5%以下になる程度であるのが好ましい。

このような強度を備えていれば、二次粒子が解砕される程度の解砕或いは電極作製工程では一次粒子が崩れることがなく、適度な粒度分布と粒径とを保持した正電極を製造することができる。

【0031】

また、二次粒子が解砕されて生じる一次粒子のタップ密度は約 $1.8 \sim 2.5 \text{ g/cm}^3$ の範囲にあるのが好ましい。

ここでのタップ密度は、50mL容量のメスシリンダーに粉体を10g採取し、水平且つ平坦な硬質ゴム板上に50mmの高さから垂直に50回落下させた後、タッピング後の容積 $V (\text{cm}^3)$ を測定し、そのときの $10/V (\text{g/cm}^3)$ の値からも止めることができる（タップ密度はJIS Z 2504に基づくタップ法で測定する。）。

【0032】

本発明の正極活物質は、上記特性を備えているから、必要に応じて振動ミルやローラーミルで解砕処理した後、これに導電材、結着剤、充填材等を配合して混練して合剤（ペースト）とし、これを例えばステンレスメッシュからなる正極集電体に塗布し、ロールプレスした後、減圧下で加熱乾燥させて正極を製造することができる。

また、必要に応じて、上記合剤を円板状等、適宜の形状に加圧成形し、必要に応じて、真空下に熱処理するようにして正極を製造することもできる。

得られた正極は、その組成において上記の如き一次粒子が単分散した状態となり、しかも充放電を繰り返しても一次粒子は潰れないから、電池容量の低下やサイクル特性の悪化を防止することができる。

【0033】

なお、使用する導電材としては、リチウムイオン二次電池において化学変化を起こさない電子伝導性材料であれば特に限定されず、例えば、天然黒鉛、人工黒鉛、カーボンブラック、アセチレンブラック、ケッチェンブラック、炭素繊維、金属粉、金属繊維、ポリフェニレン誘導体等を挙げることができる。これらは、単独で使用してもよく、2種以上を併用してもよい。

結着剤としては、例えばデンプン、ポリビニルアルコール、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシプロピルセルロース、再生セルロース、ジアセチルセルロースポリビニルクロライド、ポリビニルピロリドン、テトラフルオロエチレン、ポリフッ化ビニリデン、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン-ジエン共重合体（EPDM）、ス

10

20

30

40

50

ルホン化EPDM、スチレン-ブタジエンゴム、ポリブタジエン、フッ素ゴム、ポリエチレンオキサイド等を挙げることができる。

充填材としては、リチウムイオン二次電池において化学変化を起こさない繊維状材料であれば特に限定されず、例えば、ポリプロピレン、ポリエチレン等のオレフィン系ポリマー、ガラス、炭素等の繊維等を挙げることができる。

【0034】

本発明から得られた正極を用いたリチウム二次電池は、例えば、ノート型パソコン、携帯電話、コードレスフォン子機、ビデオムービー、液晶テレビ、電気シェーバー、携帯ラジオ、ヘッドホンステレオ、バックアップ電源、メモリーカード等の電子機器、ペースメーカー、補聴器等の医療機器等に使用することができる。これらに限定するものではない。

10

【0035】

(正極活物質：層状構造リチウム複合酸化物の製造方法)

次に、本発明の正極活物質の製造方法について説明するが、ここで説明するのは製造方法のあくまでも一例であり、この製造方法に限定するものではない。

【0036】

本発明の正極活物質は、Li原料粉体と、遷移金属原料粉体と、必要に応じて置換元素原料粉体とを混合し、水を加えてスラリーとすると共に必要に応じてこれにバインダー、消泡剤、分散剤などを加え、湿式粉碎機を用いて平均粒径が約0.5～3μmになるまで粉碎し、乾燥させた後、得られた原料粉を所定温度・所定時間で焼成して層状構造リチウム複合酸化物を合成して得ることができる。

20

【0037】

(原料及び原料の混合)

リチウム原料としては、リチウム(金属リチウム)及びリチウム化合物の少なくとも1種を用いることができ、リチウム化合物としては、リチウムを含有するものであれば特に制限されず、例えば酢酸リチウム、シュウ酸リチウム等の有機酸リチウム、水酸化リチウム、炭酸リチウム、硝酸リチウム等の無機リチウム塩が用いることができる。中でも、価格、操作性等の観点から、炭酸リチウム(Li₂CO₃)、硝酸リチウム(Li₂NO₃)、水酸化リチウム(LiOH)等が好ましい。リチウム原料の平均粒径は1～20μmが好ましい。

【0038】

遷移金属としては、Mn、Co又はNiを用いることができる。

30

Mn原料としては、マンガン(金属マンガン)及びマンガン化合物の少なくとも1種を用いることができ、マンガン化合物としてはMnO₂、Mn₂O₃、Mn₃O₄及びMnC₂O₃を用いるのが好ましい。Mn原料の平均粒径は1～30μmが好ましい。

Co原料としては、コバルト(金属コバルト)及びコバルト化合物の少なくとも1種を用いることができ、コバルト化合物としては、コバルトを含有するものであれば特に制限されず、例えば、Co₃O₄、CoO等の酸化物、CoCO₃、Co(NO₃)₂、CoCl₂等の塩類、Co(OH)₂等の水酸化物、CoOOH等の酸化水酸化物等が挙げられる。これらの中でも、特にCo₃O₄或いはCo(OH)₂などが好ましい。Co原料の平均粒径は1～30μmが好ましい。

40

Ni原料としては、ニッケル(金属ニッケル)及びニッケル化合物の少なくとも1種を用いることができ、ニッケル化合物としては、ニッケルを含有するものであれば特に制限されず、例えばNiO等の酸化物、NiCO₃、Ni(NO₃)₂・6H₂O、NiCl₂等の塩類、Ni(OH)₂等の水酸化物、NiOOH等の酸化水酸化物等が挙げられる。これらの中でも、特にNiO或いはNi(OH)₂などが好ましい。Ni原料の平均粒径は1～30μmが好ましい。

【0039】

置換元素、すなわち層状構造において上記遷移金属の一部を置換する元素としては、Cr、Al、B、Mg、Si、Sc、Ti、V、Fe、Co、Ni、Cu、Zn、Ga、Y、Zr、Nb、Mo、Ru、Sn、Sb、Ce、Pr、Nd、Hf、Ta及びPbよりなる

50

群から選ばれる少なくとも一種或いは二種以上からなる混合物又は固溶体を挙げることができる。中でも好ましくはAl、Mg、Ti、Feである。

置換元素原料としては、例えば、酸化クロム、水酸化クロム、硝酸クロム、硫酸クロム、酢酸クロム、水酸化アルミニウム、硝酸アルミニウム、硫酸アルミニウム、酢酸アルミニウム、ホウ酸、水酸化マグネシウム、炭酸マグネシウム、塩化マグネシウム、酢酸マグネシウム、二酸化ケイ素、ケイ酸、酸化スカンジウム、二酸化チタン、水酸化チタン、五酸化バナジウム、メタバナジン酸アンモニウム、水酸化鉄、硝酸鉄、硫酸鉄、塩化鉄、水酸化コバルト、硝酸コバルト、硫酸コバルト、塩化コバルト、水酸化ニッケル、硝酸ニッケル、硫酸ニッケル、硝酸銅、硫酸銅、硝酸亜鉛、硫酸亜鉛、酸化ガリウム、酸化イットリウム、硝酸イットリウム、酸化ジルコニウム、硝酸ジルコニウム、酸化ニオブ、塩化ニオブ、酸化モリブデン、塩化ルテニウム、酸化スズ、塩化スズ、塩化アンチモン、酸化セリウム、硝酸セリウム、硝酸プラセオジウム、塩化ネオジウム、塩化ハフニウム、塩化タンタル、硫酸鉛、酢酸鉛、塩化鉛等の酸化物、水酸化物、無機塩、有機塩を挙げることができる。

【0040】

上記Li原料、遷移金属原料及び置換元素原料は、原料混合前或いは後に粉砕するようにしてもよい。

なお、この際の混合方法は、これらを均一に混合できる限り特に限定するものではない。例えばミキサー等の公知の混合機を用いて各原料を同時又は適当な順序で配合し、湿式又は乾式で混合すれば良い。

【0041】

(スラリーの作製工程)

上記混合物を湿式粉砕機に投入し、水のほか、必要に応じてバインダー及び分散剤などを添加して混合し、平均粒径が約 $3\mu\text{m}$ 以下になるまで粉砕し、均一な粒径のスラリーを作製する。また、必要に応じて希釈剤や分散剤を添加してスラリーの粘度調整をするのもよい。

混合物(固形分)と水との混合割合は、重量比で約1:1とするのが好ましい。

なお、バインダーを添加する際、例えば、攪拌羽の回転速度を遅くし、さらに少量ずつ滴下するなどして、所望の平均粒径以上の大きな造粒物を生成させないように操作することができる。

【0042】

(乾燥工程)

得られたスラリーは、噴霧熱乾燥、熱風乾燥、真空乾燥、フリーズドライなどの公知の乾燥方法によって乾燥させればよい。

【0043】

(焼成工程)

乾燥後、得られた原料粉を焼成炉にて、大気雰囲気において約 $850\sim 1000^{\circ}\text{C}$ 、中でも約 $950\sim 980^{\circ}\text{C}$ の温度で約0.5~30時間保持するように焼成し、層状構造リチウム複合酸化物を合成する。なお、ここでの焼成温度は焼成炉内の品温を意味する。

焼成温度が約 1000°C を上回ると、一次粒子が大きくなり、比表面積は小さくなるが単分散し難くなる。一方、約 850°C を下回ると、一次粒子が小さくなり、比表面積が大きくなる。

焼成時間は、均一な反応を得るため約0.5時間以上、特に約10~20時間とするのが好ましい。

焼成炉としては、ロータリーキルン或いは静置炉等を用いることができる。

焼成雰囲気は、大気雰囲気下のほか、酸化性雰囲気を採用することもできる。

【0044】

このようにして合成された正極活物質の各粒子のほとんどが、上記の如く層状構造のリチウム複合酸化物からなる平均粒子径約0.5~ $3\mu\text{m}$ の一次粒子が凝集してなる平均粒子径約 $10\sim 100\mu\text{m}$ の二次粒子であり、各二次粒子は多くの隙間を持ち、かつ容易に一次粒子に解砕され易く、振動ミルやローラーミルで解砕するか、或いはロールプレスなど

10

20

30

40

50

の電極作製過程で一次粒子に解砕され、解砕した一次粒子はその形状及び大きさを確保できるという特徴を備えている。

よって、正極を製造すれば、その組成において上記の如き一次粒子が単分散した状態となり、しかも充放電を繰り返しても一次粒子は潰れないから、電池容量の低下やサイクル特性の悪化を防止することができる。

【0045】

次に実施例と比較例を比較しながら説明するが、本発明が実施例に限定されるものではない。

【0046】

(実施例1)

原料として、平均粒径約 $23\mu\text{m}$ の炭酸リチウム、平均粒径約 $6\mu\text{m}$ の電解二酸化マンガン、平均粒径約 $23\mu\text{m}$ の水酸化ニッケル、平均粒径約 $18\mu\text{m}$ の水酸化コバルトを、モル比 $\text{Li}:\text{Mn}:\text{Ni}:\text{Co}=1.15:0.33:0.33:0.33$ となるように秤量し、これに水を固形分比 $1:1$ となるように加え、更にバインダー、分散剤を添加して湿式粉碎機を用いて平均粒径が約 $0.5\sim 3.0\mu\text{m}$ となるまで粉碎し、これをスプレードライを用いて造粒・乾燥し、平均粒径約 $30\sim 50\mu\text{m}$ の原料粉を得た。得られた原料粉を、大気中にて約 970°C (品温)、約 20 時間の焼成を行い目的とする層構造化合物を得た。

【0047】

得られた層構造化合物は、層構造化合物：導電材：バインダー $=0.67:0.22:0.11$ の割合で混合し、乳鉢を用いてシート状に形成した後、 $13\text{mm}\phi$ のポンチで打ち抜いて正極とした。そして、電解液に $1\text{M-LiPF}_6/\text{PC}:\text{DMC}(1:1)$ 、負極に Li メタルを用いてコイン型電池を作製し、サイクル試験を行った。

【0048】

得られた粉体の解砕のし易さの指標を求めるため、圧力をかけた場合に二次粒子がどの程度解砕されるかを測定した。

上記で得られた層構造化合物 1g を $10.5\text{mm}\phi$ のダイスに入れて一軸方向へ $0.2\sim 3\text{t}$ の圧力をかけた後に粉体の粒度分布を測定し、圧力と粒度 d_{10} 、 d_{50} 、 d_{90} の関係を調査した。

【0049】

(比較例1)

共沈法により、 pH を約 11.6 にコントロールしたアルカリ溶液中に、モル比で $\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn}=1:1:1$ の Ni 、 Co 、 Mn 混合硫酸水溶液を連続的に供給し、原料水酸化化合物を得た。得られた原料をモル比 $(\text{Li}:\text{Ni}:\text{Co}:\text{Mn})=1.15:1$ となるように炭酸リチウムと混合し、大気中にて約 970°C (品温)、約 20 時間の焼成を行い層構造化合物を得た。得られた化合物は、上記と同じ方法で評価した。

【0050】

(比較例2)

実施例1と同様な方法で原料粉を調整した後に、大気中にて約 1100°C (品温)、約 20 時間の焼成を行い層構造化合物を得た。得られた層構造化合物は、上記と同様な方法で評価を行った。

【0051】

(結果)

実施例1及び比較例1で得られたサンプル(層構造化合物)のプレス試験結果を表1、図1、図2に示す。

【0052】

【表1】

10

20

30

40

圧力(t)	実施例D10(μm)	d50(μm)	d90(μm)	比較例d10(μm)	d50(μm)	d90(μm)
0.2	2.652	23	56.08	6.65	11.51	19.28
0.4	2.516	12.99	52.99	6.546	11.53	19.45
0.6	2.395	6.712	49.16	6.345	11.48	19.23
0.8	2.284	5.352	43.33	6.084	11.45	19.49
1	2.2	4.681	35.29	5.85	11.43	19.43
1.2	2.232	4.788	35.11	5.566	11.39	19.39
1.4	2.123	4.287	25.64	5.271	11.32	19.42
1.6	2.054	3.976	13.7	5	11.31	19.38
1.8	2.044	3.91	11.06	4.639	11.24	19.3
2	2.037	3.869	9.737	4.662	11.29	19.4
3	1.942	3.627	7.15	3.794	11.13	19.36

10

【0053】

実施例1のサンプルは、圧力の上昇に伴い二次粒子が解砕され、d50、d90が低下していることがわかる。また、d10は圧力が上昇してもそれほど変化していない。これは、圧力をかけても二次粒子が解砕されるだけで、解砕された一次粒子はそれ以上崩れないことを意味している。

これに対して比較例1のサンプルは、圧力が上昇しても粒度d10、d50、d90のいずれも殆ど変化していない。圧力を上げて二次粒子が解砕されず、一次粒子が凝集したままであることが分かる。

20

【0054】

二次粒子が解砕されやすいということは、弱い力で二次粒子が解砕され一次粒子が分散した状態にすることができるということである。そのため、実施例1のような材料は、予め二次粒子を解砕して電極材料に使用した場合であっても、一次粒子が粉碎することなく、比表面積を比較的低く保ったまま一次粒子を単分散させることができる。

【0055】

表2に各サンプルの電池特性の結果を示す。

【0056】

【表2】

30

サンプル	比表面積 (m^2/g)	初期充電容量 (mAh/g)	初期放電容量 (mAh/g)	20サイクル後の維持率
実施例1	0.6	174.9	154.6	99.5
比較例1	0.3	177.0	156.5	98.5
比較例2	0.007	172.2	113.1	97.3

【0057】

これより実施例1のサンプルは、他のサンプルと比較してサイクル特性に優れることが分かる。この原因を調査するために、電極のSEM像を観察した。図3に実施例1の電極(0.2tの圧力負荷)のSEM像を、図4に比較例1の電極(0.2tの圧力負荷)のSEM像を示す。

40

【0058】

実施例1では、二次粒子が解砕されて一次粒子のレベルで分散していることが分かる。これにより、導電材が一次粒子にまで行き届いているのが分かる。

これに対して、比較例1の電極では二次粒子が解砕されずそのまま残っており、二次粒子内部の一次粒子は導電剤と接していない。このため、電池の充放電サイクルに伴う体積膨張・収縮により二次粒子に割れが発生すると、その部分で導電性が損なわれてサイクルが劣化すると考えられる。

50

【図面の簡単な説明】

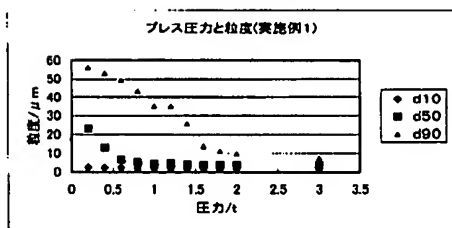
【図 1】 実施例 1 で得られたサンプル（層構造化合物）のプレス試験結果を示したグラフである。

【図 2】 比較例 1 で得られたサンプル（層構造化合物）のプレス試験結果を示したグラフである。

【図 3】 実施例 1 で得られた電極（0.2 t の圧力負荷）の SEM 写真である。

【図 4】 比較例 1 で得られた電極（0.2 t の圧力負荷）の SEM 写真である。

【図 1】

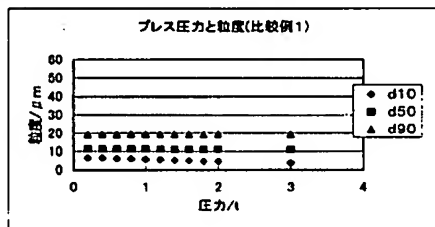


【図 3】



実施例1

【図 2】



【図 4】



比較例1

フロントページの続き

(72)発明者 石田 新太郎

広島県竹原市汐町1丁目5番1号 三井金属鉱業株式会社電池材料事業部内

(72)発明者 沼田 幸一

広島県竹原市汐町1丁目5番1号 三井金属鉱業株式会社電池材料事業部内

(72)発明者 平山 成生

広島県竹原市汐町1丁目5番1号 三井金属鉱業株式会社電池材料事業部内

Fターム(参考) 4G048 AA04 AB01 AC06 AD03 AE05

5H029 AJ03 AJ05 AK03 AL12 AM03 AM05 AM07 BJ03 CJ02 CJ08

DJ17 HJ05 HJ07 HJ14

5H050 AA07 AA08 CA07 CA09 CB12 FA19 GA02 GA05 GA10 HA05

HA07 HA14